

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48, 7/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/31334
			(43) Date de publication internationale: 23 juillet 1998 (23.07.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02472</p> <p>(22) Date de dépôt international: 31 décembre 1997 (31.12.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/00277 14 janvier 1997 (14.01.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Sevestre, F-75018 Paris (FR). DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond Rostand, F-78150 Le Chesnay (FR).</p> <p>(74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Nony & Associés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>	
<p>(54) Title: COSMETIC OR DERMATOLOGICAL COMPOSITION IN THE FORM OF A GEL CONTAINING IN A MIXTURE AN ASSOCIATIVE COPOLYMER, A SURFACTANT AND A CONDITIONING AGENT</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE OU DERMATOLOGIQUE SOUS FORME D'UN GEL CONTENANT EN MELANGE UN COPOLYMER ASSOCIATIF, UN TENSIOACTIF ET UN AGENT DE CONDITIONNEMENT INSOLUBLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a cosmetic or dermatological composition for topical application, in the form of an aqueous gel, containing:</p> <p>(a) at least an associative copolymer selected among the non cross-linked copolymers, of the acrylic type with hydrophobic chain, in a proportion of 0.8 to 20 % by weight relative to the total weight of the composition; (b) at least a surfactant of the non-ionic type in a ratio of 1/20 to 1/5 relative to the associative copolymer, but present in a proportion less than 1 % by weight relative to the total weight of the composition; and (c) at least an insoluble conditioning agent selected among a silicone, a hydrocarbon, a fatty alcohol or a fatty ester, said conditioning agent being present in a proportion of 0.01 to 20 % by weight relative to the total weight of the composition. The composition in the form of an aqueous gel has an excellent texture making it easy to grasp for its application on the skin or the hair.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition cosmétique ou dermatologique à application topique, sous forme d'un gel aqueux, contenant: (a) au moins un copolymère associatif choisi parmi les copolymères non-réticulés, de type acrylique à chaîne hydrophobe, en une proportion de 0,8 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, (b) au moins un agent tensioactif du type non ionique dans un rapport de 1/20 à 1/5 par rapport au copolymère associatif, mais présent en une proportion inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition, et (c) au moins un agent de conditionnement insoluble choisi parmi une silicone, un hydrocarbure, un alcool gras ou un ester gras, ledit agent de conditionnement étant présent en une proportion de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. La composition sous forme de gel aqueux présente une excellente texture facilitant sa préhension et son application sur la peau ou les cheveux.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Composition cosmétique ou dermatologique sous forme d'un gel contenant en mélange un copolymère associatif, un tensioactif et un agent de conditionnement insoluble.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à application topique, se présentant sous forme d'un gel aqueux contenant au moins un copolymère associatif, au moins un agent tensioactif de type non ionique, et au moins un agent de conditionnement insoluble choisi parmi les silicones, les hydrocarbures, les alcools gras et les esters gras.

Par l'expression "copolymère associatif", on entend selon l'invention, un copolymère amphiphile comportant à la fois des motifs hydrophiles et des motifs hydrophobes.

Il est déjà connu de réaliser des gels de forte viscosité à partir de copolymères associatifs avec une faible proportion d'un agent tensioactif.

Toutefois, on a constaté que ces gels s'ils constituaient de bons supports pour diverses applications cosmétiques ou dermatologiques, présentaient néanmoins une mauvaise texture rendant les gels difficilement préhensibles par les utilisateurs.

Après différentes études sur ces gels, on a constaté de façon surprenante et inattendue qu'il était possible d'en améliorer la texture et ainsi les rendre plus agréables et plus faciles à appliquer sur la peau, et plus particulièrement sur les cheveux, en y associant un certain pourcentage d'un agent de conditionnement insoluble choisi parmi les silicones, les hydrocarbures, les alcools gras et les esters gras.

On a en effet constaté que l'amélioration de la qualité des gels était nettement supérieure lorsque l'on utilisait un agent de conditionnement tel que défini ci-dessus, par rapport par exemple à une huile naturelle telle qu'une huile végétale.

Cette amélioration s'est par ailleurs avérée résulter du choix particulier de l'agent tensioactif utilisé. On a en effet constaté que l'emploi d'autres tensioactifs ne permettait pas de conduire à des résultats satisfaisants quant aux propriétés des gels obtenus.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à application topique, sous forme d'un gel aqueux, contenant :

(a) au moins un copolymère associatif choisi parmi les

copolymères non-réticulés, de type acrylique à chaîne hydrophobe, en une proportion de 0,8 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition,

(b) au moins un agent tensioactif du type non-ionique dans un rapport de 1/20 à 1/5 par rapport au copolymère associatif, mais présent en une proportion inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition, et

(c) au moins un agent de conditionnement choisi parmi une silicone, un hydrocarbure, un alcool gras ou un ester gras, ledit agent de conditionnement étant présent en une proportion de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les gels selon l'invention présentent un comportement viscoélastique. De préférence ils sont caractérisés par un angle de perte $\delta < 35$ et plus particulièrement < 30 dans la plage de fréquence 10^{-2} à 10 Hz et par une valeur du module complexe $G^* < 200 \text{ N/m}^2$ dans la plage de fréquence 10^{-2} à 10 Hz, de préférence par une valeur du module complexe $G^* > 100 \text{ N/m}^2$ à 10 Hz. Les mesures sont effectuées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CARRIMED CSHR 100).

De préférence, la proportion en copolymère non-réticulé, du type acrylique à chaîne hydrophobe est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par l'expression "chaîne hydrophobe" on doit entendre selon l'invention, une chaîne alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifiée, ayant de 8 à 32 atomes de carbone.

Parmi les copolymères non-réticulés, du type acrylique à chaîne hydrophobe, on peut citer en particulier, ceux choisis dans le groupe constitué par :

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle C_8-C_{22} tels que le produit "ACUSOL 823®" commercialisé par la Société ROHM & HAAS et le produit "IMPERON R®" par la Société HOECHST ;

- les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle tels que les produits "COATEX SX®" commercialisés par la Société COATEX ;

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C_1-C_{22} /allyl éther d'alkyle C_1-C_{22} polyéthoxylé dans lesquels au moins un des monomères contient une chaîne alkyle en C_8-C_{22} tels que les

produits "RHEOVIS-CR®", "RHEOVIS-CR₂®", "RHEOVIS-CR₃®" et "RHEOVIS-CRX®" commercialisés par la Société ALLIED COLLOIDS ;

5 - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné tels que le produit "RHEO 2000®" commercialisé par la Société COATEX ;

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné tels que les produits "ACRYSOL 22®", "ACRYSOL 25®" et "DW-1206A®" commercialisés par la Société ROHM & HAAS ;

10 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné tels que le produit "RHEO 3000®" commercialisé par la Société COATEX ;

15 - les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryle ou de cétyle polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné tels que les produits "8069-72A®" et "8069-72B®" commercialisés par la Société NATIONAL STARCH ;

20 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant une chaîne grasse tels que le produit "8069-146A®" commercialisé par la Société NATIONAL STARCH ;

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₀ (de préférence en C₁₉) acrylate de polyéthylèneglycol (de préférence de 20 à 30 moles d'oxyde d'éthylène) tels que le produit "DAPRAL GE 202®" commercialisé par la Société AKZO ;

25 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C₁-C₂₂/monomère amphiphile comportant une chaîne hydrocarbonée en C₈-C₂₂ (par exemple alkyle ou alkényle) comprenant des groupements uréthannes tels que le produit "ADDITOL VXW 1312®" commercialisé par la Société HOECHST, et

30 - les polymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse (chaîne hydrocarbonée en C₈-C₂₂ tels que alkyle ou alkényle) tels que le produit "CS-0406®" commercialisé par la Société ROHM & HAAS.

35 Bien entendu, les copolymères décrits précédemment peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

L'agent tensioactif selon l'invention du type non ionique des compositions selon l'invention est de préférence choisi parmi les

alcools, les alphadiols, les alkylphénols ou les acides gras ceux-ci étant polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés et ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 28 atomes de carbone, le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène ou de propylène pouvant aller de 2 à 50 et
5 celui de glycérol notamment de 2 à 30, les compolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, les amines ou les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupes
10 glycérol, les diglycolamides polyglycérolés, les esters d'acides gras du sorbitan éventuellement oxyéthylénés, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, les alkylpolyglycosides éventuellement oxyalkylénés, les esters d'alkylglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine et de N-acyl-
15 méthylglucamine, les aldobionamides et les oxydes d'amine.

Parmi les agents tensioactifs du type non-ionique particulièrement préférés, on peut citer notamment les esters de sorbitol et d'acides gras en C₈-C₂₂ éventuellement oxyéthylénés, les alkyl (C₈-C₂₂) polyglucosides tels que le produit commercialisé sous
20 la dénomination d'"APG 300 GLYCOSIDE®" par la Société HENKEL.

L'agent tensio-actif de type non ionique peut éventuellement selon l'invention être associé à un agent tensio-actif du type anionique ou amphotère.

Parmi les agents tensioactifs du type anionique, on peut
25 citer notamment les sels, en particulier les sels alcalins et notamment de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de magnésium des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les monoglycérides sulfates, les alkylglycérylsulfonates, les
30 alkylsulfonates, les alkyl-phosphates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α -oléfinesulfonates, les paraffines sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates, les alkylsulfoacétates, les alkylétherphosphates, les acyliséthionates,
35 les N-acyltaurates, les N-acylaminoacides tels que les N-acylsarcosinates et les N-acylglutamates. On peut également citer comme agents tensioactifs anioniques pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, les sels d'acides gras tels que les sels des acides undécénylique, oléique, ricinoléique, palmitique et

stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et les acylhydroxyacides tels que les acyl-lactylates. On peut également utiliser des agents tensioactifs faiblement anioniques tels que les acides d'alkyl D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyléthers alkylamidoéthercarboxyliques polyoxyalkylénés ou leurs sels, le radical alkyle ou acyle de ces différents composés comportant de préférence de 8 à 22 atomes de carbone et les dérivés anioniques d'alkyle (C_8-C_{22}) polyglycosides (sulfate, sulfosuccinate, phosphate, iséthionate, éthercarboxylate, carbonate).

Parmi les agents tensioactifs du type amphotère on peut citer les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut encore citer parmi les agents tensioactifs de type amphotère ou zwitterionique les sulfobétaines, les alkylamidoalkylbétaines, les alkylamidoalkylsulfobétaines, les dérivés d'imidazolium tels que ceux d'amphocarboxyglycinate ou d'amphocarboxypropionate.

Par l'expression "agent de conditionnement insoluble" on doit entendre selon l'invention une silicone, un hydrocarbure, un alcool gras ou un ester gras insoluble ou essentiellement insoluble dans l'eau (solubilité inférieure à 0,5 % en poids).

Lorsque l'agent de conditionnement de la composition selon l'invention est une silicone, celle-ci est généralement présente dans la composition selon l'invention, en une proportion de préférence comprise entre 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les silicones ou organopolysiloxanes utilisés dans la composition selon la présente invention, sont des huiles d'organopolysiloxanes ou des solutions organiques ou de gomme ou de résine d'organosiloxanes.

Parmi les organosiloxanes utilisés conformément à la présente invention, on peut citer à titre non limitatif :

I. Les silicones volatiles

Celles-ci possèdent un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C. Parmi ce type de silicones, on cite :

(i) les silicones cycliques de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane vendu sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207®" par la Société UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V2®" par la Société RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane vendu sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158®" par la Société UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V5®" par la Société RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On cite également les cyclopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109®" vendue par la Société UNION CARBIDE, qui est un cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyl-octylsiloxane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à 5.10^{-6} m²/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, de l'hexaméthyl-disiloxane vendu sous la dénomination "SILBIONE 70041 V0,65®" par la Société RHONE POULENC. Ce type de produit est décrit dans l'article de TODD & BYERS "Volatile silicone fluids for cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan 76, pages 27-32.

II. Les silicones non volatiles

Elles sont constituées principalement par les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone et les polysiloxanes organomodifiés, ainsi que leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes linéaires de viscosité supérieure à 5.10^{-6} m²/s, et de préférence inférieure à 2,6 m²/s soit :

- à groupements terminaux triméthylsilyle, comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles "SILBIONE®" de la série 70047 commercialisées par la Société RHONE POULENC, l'huile "47 V 500.000®" de RHONE POULENC ou certaines "VISCASIL®" de la Société GENERAL ELECTRIC,

- à groupements terminaux trihydroxysilyle, tels que les huiles de la série "48 V®" de la Société RHONE POULENC.

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la Société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABILWAX 9800®" et "ABILWAX 9801®", qui sont des polyalkyl(C₁-C₂₀)siloxanes.

Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés, de viscosité 10^{-5} à 5.10^{-2} m²/s à 25°C, tels que par exemple :

- 5 - l'huile "RHODORSIL®" 763 de RHONE POULENC,
- les huiles "SILBIONE®" de la série 70641 de RHONE POULENC, telles que les huiles "SILBIONE 70641 V30®" et "SILBIONE 70641 V200®" de RHONE POULENC,
- le produit "DC 556®" Cosmetic Grad Fluid de DOW CORNING,
- 10 - les silicones de séries PK de BAYER, telles que la "PK20®",
- les silicones des séries PN, PH de BAYER, comme les "PN 1000®" et "PH 1000®",
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC,
- 15 telles que les "SF 1250®", "SF 1265®", "SF 1154®", "SF 1023®".

Les gommés de silicone, conformes à la présente invention, sont des polydiorganosiloxanes de forte masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200 000 et 1 000 000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant choisi parmi les silicones volatiles,

20 les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécané, le tétradécane ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés suivants :

- 25 - poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)].

30 On peut citer, par exemple, à titre non limitatif, les mélanges suivants :

- 1) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA), et d'un polydiméthylsiloxane cyclique
- 35 (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA), tels que le produit "Q2 1401®" vendu par la Société DOW CORNING ;

- 2) les mélanges formés à partir d'une gomme

polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique, tel que le produit "SF 1214 SILICONE FLUID®" de GENERAL ELECTRIC, qui est une gomme "SE 30®" de PM 500.000 (\bar{M}_n) solubilisée dans la "SF 1202 SILICONE FLUID®" (décaméthylcyclopentasiloxane) ;

5 3) les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que les produits "SF 1236®" et "CF 1241®" de la Société GENERAL ELECTRIC. Le produit "SF 1236®" est le mélange d'une gomme "SE 30®" définie ci-dessus d'une viscosité de 20 m²/s et d'une huile "SF 96®" d'une viscosité de 10 5.10⁻⁶ m²/s (15 % de gomme "SE 30®" et 85 % d'huile "SF 96®").

Le produit "CF 1241®" est le mélange d'une gomme "SE 30®" (33 %) et d'une PDMS (67 %) de viscosité 10⁻³ m²/s.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention, sont des systèmes siloxaniques réticulés 15 renfermant les unités : R₂SiO_{2/2}, RSiO_{3/2} et SiO_{4/2} dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur ou un radical phényle.

20 Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous la dénomination "DOW CORNING 593®" ou ceux vendus sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230" et "SILICONE FLUID SS 4267" par la Société GENERAL ELECTRIC et qui sont des diméthyl/triméthylpolysiloxanes.

25 Les silicones organomodifiées, conformes à la présente invention, sont des silicones telles que définies précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

30 On cite, par exemple, les silicones comportant :

a) des groupements perfluorés tels que des trifluoroalkyles comme, par exemple, celles vendues par la Société GENERAL ELECTRIC sous les dénominations "FF.150 FLUOROSILICONE FLUID®" ou par la Société SHIN ETSU sous les dénominations "X-22-819®", 35 "X-22-82®", "X-22-821®" et "X-22-822®" ;

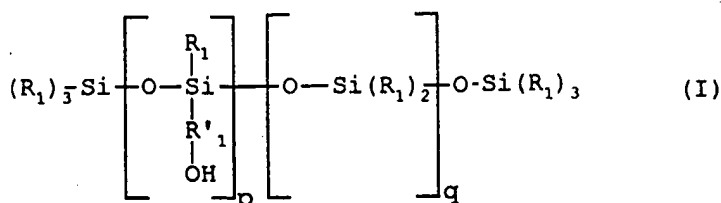
b) des groupements hydroxyacylamino comme, par exemple, celles décrites dans la demande de brevet EP-A-0 342 834 et en particulier la silicone vendue par la Société DOW CORNING sous la dénomination "Q2-8413®" ;

c) des groupements thiols comme dans les silicones "X 2-8360®" de la Société DOW CORNING ou les "GP 72A®" et "GP 71®" de GENESEE ;

d) des groupements aminés substitués ou non, comme dans la "GP 4 SILICONE FLUID®" de GENESEE, la "GP 7100®" de GENESEE, la "Q2 8220®" de DOW CORNING, l'"AFL 40®" d'UNION CARBIDE ou la silicone dénommée "Amodiméthicone" dans le dictionnaire CTFA ;

e) les groupements carboxylates, comme les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de CHISSO CORPORATION ;

f) des groupements hydroxylés, comme les polyorgano-siloxanes à fonction hydroxyalkyle, décrits dans la demande de brevet FR-85 16334, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle, au moins 60 % en mole des radicaux R_1 étant méthyle ;

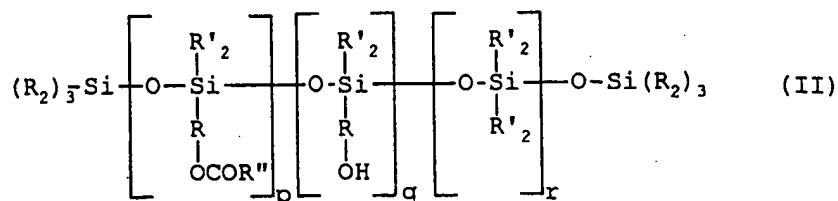
- le radical R'_1 est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en C_2-C_{18} ;

- p est compris entre 1 et 30 inclus ;

- q est compris entre 1 et 150 inclus ;

g) des groupements alcoxylés comme dans la Silicone copolymer "F 755®" de SWS SILICONES et les produits "ABILWAX 2428®", "ABILWAX 2434®", "ABILWAX 2440®" de la Société GOLDSCHMIDT ;

h) des groupements acyloxyalkyles, comme par exemple les polyorganopolysiloxanes décrits dans la demande de brevet FR-88 17433, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- R_2 désigne méthyle, phényle, $OCOR''$, hydroxyle, un seul des R_2 par atome de silicium peut être OH ;

5 - R'_2 désigne méthyle, phényle, 60 % molaire au moins de l'ensemble des radicaux R_2 et R'_2 est méthyle ;

- R'' désigne alcoyle ou alcényle en C_8-C_{20} ;

- R désigne un alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en C_2-C_{18} ;

10 - r est compris entre 1 et 120 inclus ;

- p est compris entre 1 et 30 inclus ;

- q vaut 0 ou est inférieur à 0,5 p, p + q étant compris entre 1 et 30 inclus ;

15 les polyorganosiloxanes de formule (II) peuvent contenir des groupements CH_3Si-OH dans des proportions ne dépassant

$$\begin{array}{c} | \\ O_{2/2} \end{array}$$

pas 15 % de la somme p + q + r ;

i) des groupements ammonium quaternaires, comme dans les produits "X2 81 08@" et "X2 81 09@", le produit "ABIL K 3270@" de la Société GOLDSCHMIDT ;

20 j) des groupements amphotères ou bétainiques, tels que dans le produit vendu par la Société GOLDSCHMIDT sous la dénomination "ABIL B 9950@" ;

k) des groupements bisulfites, tels que dans les produits vendus par la Société GOLDSCHMIDT sous les dénominations

25 "ABIL S 201@" et "ABIL S 255@" ;

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés, selon la présente invention, sont choisis parmi :

1) les silicones non volatiles du type polyalkylsiloxane linéaire à groupements terminaux triméthylsilyle, 30 telles que les huiles "SILBIONE@" des séries 70047 et 47, telles que l'huile "47 V 500.000@" , commercialisées par la Société RHONE POULENC ou du type polyalkylaryl-siloxane comme l'huile "SILBIONE 70641 V 200@" de la Société RHONE POULENC ;

2) les mélanges d'organosiloxanes et de silicones 35 cycliques tels que la "Q2 1401@" de la Société DOW CORNING, la "SF 1214 SILICONE FLUID@" de la Société GENERAL ELECTRIC ;

3) les fluorosilicones de type polyalkylsiloxane à groupements terminaux triméthylsilyle et substituées sur la chaîne par des groupements trifluoropropyle telles que la fluorosilicone vendue par la Société SHIN ETSU sous la dénomination "X-22-821®".

5 Lorsque l'agent de conditionnement de la composition selon l'invention est un hydrocarbure, celui-ci peut être un hydrocarbure, linéaire ou ramifié en C₈-C₃₀₀. Parmi les hydrocarbures liquides à température ambiante répondant à cette définition, on peut
10 que le 2,2,4,4,6,6-heptaméthylnonane), l'isoeicosane, l'isotétracosane, et les isomères desdits composés. On utilise de préférence selon l'invention l'isododécane ou l'un de ses isomères.

Lorsque l'agent de conditionnement est un alcool gras, celui-ci est du type linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en
15 C₈-C₂₂ et parmi ceux-ci on peut citer le butyl-2 octanol, l'alcool laurique, l'alcool oléique, l'alcool isocétylique et l'alcool isostéarique.

Lorsque l'agent de conditionnement est un ester gras, celui-ci peut être soit un ester d'un acide gras en C₈-C₂₂ et
20 d'alcool en C₁-C₂₂ soit un ester d'un acide ou diacide en C₁-C₇ et d'un alcool gras en C₈-C₂₂. Parmi ces esters on peut citer le palmitate d'éthyle, d'isopropyle, d'éthyl-2-hexyle et de 2-octyldécyle, le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle et de 2-octyldécyle, le stéarate de butyle et d'hexyle, le laurate d'hexyle
25 et de 2-hexyldécyle, l'isononanoate d'isononyle et le malate de dioctyle.

Les hydrocarbures, les alcools gras ou les esters gras et leurs mélanges sont, tout comme les silicones, de préférence
30 présents en une proportion comprise entre 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans les compositions sous forme de gel aqueux selon l'invention, on peut introduire diverses substances actives présentant un intérêt cosmétique ou dermo-pharmaceutique.

Parmi ces substances actives on peut citer à titre
35 d'exemple :

- les agents modulant la différenciation et/ou la prolifération et/ou la pigmentation cutanée tels que l'acide rétinolique et ses isomères, le rétinol et ses esters, la vitamine D

et ses dérivés, les oestrogènes tels que l'oestradiol, l'acide kojique ou l'hydroquinone ;

- les antibactériens ou les antibiotiques, les antiparasitaires, les antifongiques, les agents antiviraux, les agents anti-inflammatoires stéroïdiens ou les agents anti-inflammatoires non-stéroïdiens, des substances telles que les antagonistes de substance P, de CGRP ou de bradykinine ou les inhibiteurs de NO synthase, les agents anesthésiques, les agents antiprurigineux.

10 Comme autres substances actives on peut citer :

- les agents kératolytiques tels que les acides α - et β -hydroxycarboxyliques ou β -cétocarboxyliques, leurs sels, amides ou esters et plus particulièrement les hydroxyacides tels que l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide salicylique, l'acide citrique et de manière générale les acides de fruits, et l'acide n-octanoyl-5-salicylique ;

- les agents anti-radicaux libres, les antiséborrhéiques, les antiacnéiques, les dérivés de pyrimidine, comme le 2,4-diamino 6-piperidinopyrimidine 3-oxyde ou "MINOXIDIL" ou encore ses nombreux dérivés, les agents favorisant la repousse des cheveux comme ceux décrits dans la demande de brevet EP 0648488, les agents antagonistes du calcium, des hormones ou des agents antiandrogènes.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir différents adjuvants utilisés en particulier en cosmétique tels que des parfums, des conservateurs, des filtres solaires, des séquestrants, des colorants, des agents acidifiants ou alcalinisants, des agents hydratants ou émollients, des agents réducteurs, des agents oxydants, des agents de conditionnement du cheveu ou de la peau non huileux, ainsi que d'autres adjuvants selon l'usage envisagé.

On va maintenant donner à titre d'illustration, plusieurs exemples de composition selon l'invention.

EXEMPLESEXEMPLE 1 : Gel de soins non rincé

5 On prépare un gel non rincé par mélange des ingrédients suivants :

- Terpolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle en
C₁-C₁₈/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné à
20 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé sous la
10 dénomination de "ACRYSOL ICS-1®" par la Société ROHM
& HAAS 1,0 g
- Ester laurique de sorbitol oxyéthyléné à 20 moles
d'oxyde d'éthylène (Tween 20) 0,1 g
- Butyl-2 octanol (Isofol 12) 2,0 g
- 15 - Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qs pH 7,5
- Eau qsp 100,0 g

Le gel obtenu présente une excellente texture et est particulièrement facile à appliquer sur la chevelure.

20

EXEMPLE 2 : Gel de soins non rincé

- Terpolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle en
C₁-C₁₈/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné à
25 20 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé sous la
dénomination de "ACRYSOL ICS-1®" par la Société Rohm
& Hass..... 2,0 g
- Décylpolyglucose commercialisé sous la dénomination
d'"APG 300 GLYCOSIDE®" par la Société Henkel 0,2 g
- 30 - α - ω -di OH polydiméthylsiloxane en solution à 14 %
dans le mélange cyclotétra/cyclopentadiméthyl
siloxane ("Q2-1401®" de Dow Corning) 20,0 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qs pH 7,5
- Eau qsp 100,0 g

EXEMPLE 3 : Gel de soins non rincé

- Terpolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle
en C₈-C₂₂/allyl éther d'alkyle C₁-C₂₂
5 polyoxyéthyléné commercialisé sous la dénomination
de "RHEOVIS-CR®" par la Société ALLIED COLLOIDS..... 4,0 g
- Décylpolyglucose commercialisé sous la dénomination
de "APG 300 GLYCOSIDE®" par la Société HENKEL 0,2 g
- Polydiméthyl siloxane de viscosité 500 cst
10 commercialisé sous la dénomination de "MIRASIL DM
500®" par la Société RHONE POULENC 3,0 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qs pH 7,5
- Eau qsp 100,0 g

15 EXEMPLE 4 : Gel de soins non rincé

- Acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de
nonylphénol polyoxyéthyléné commercialisé sous la
dénomination de "RHEO 3000®" par la Société COATEX 2,0 g
- 20 - Ester laurique de sorbitol oxyéthyléné à 20 moles
d'oxyde d'éthylène (Tween 20) 0,4 g
- Isohexadécane 2,0 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qs pH 7,5
- Eau qsp 100,0 g

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique à application topique, sous forme d'un gel aqueux, caractérisée par le fait qu'elle
5 contient :

(a) au moins un copolymère associatif choisi parmi les copolymères non-réticulés, de type acrylique à chaîne hydrophobe, en une proportion de 0,8 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition,

10 (b) au moins un agent tensioactif du type non ionique dans un rapport de 1/20 à 1/5 par rapport au copolymère associatif, mais présent en une proportion inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition, et

(c) au moins un agent de conditionnement insoluble
15 choisi parmi une silicone, un hydrocarbure, un alcool gras ou un ester gras, ledit agent de conditionnement étant présent en une proportion de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par
20 le fait que la proportion en copolymère non-réticulé, du type acrylique à chaîne hydrophobe est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit copolymère non-
25 réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe est choisi dans le groupe constitué par :

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/ acrylate d'alkyle C₈-C₂₂ ;

30 - les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle ;

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C₁-C₂₂/allyl éther d'alkyle C₁-C₂₂ polyéthoxylé dans lesquels au moins un des monomères contient une chaîne alkyle en C₈-C₂₂ ;

35 - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/ acrylate de lauryle polyoxyéthyléné ;

- les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/ méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné ;

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/ acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné ;
 - les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryle ou de cétyle polyoxyéthyléné ;
 - 5 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant une chaîne grasse ;
 - les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C_8-C_{20} /acrylate de polyéthylèneglycol ;
 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate
 - 10 d'alkyle en C_1-C_{22} /monomère amphiphile comportant une chaîne hydrocarbonée en C_8-C_{22} ; et
 - les polymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications
- 15 précédentes, caractérisée par le fait que ledit agent tensioactif du type non-ionique est choisi parmi les esters de sorbitol et d'acides gras en C_8-C_{22} éventuellement oxyéthylénés et les alkylpolyglucosides.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications
- 20 précédentes caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent tensioactif anionique et/ou amphotère.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que la silicone est du type volatile ayant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C .
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la silicone est du type non volatile et est choisie parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone et les polysiloxanes organo-modifiés et leurs mélanges.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'hydrocarbure est linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, en C_8-C_{300} .
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'hydrocarbure est choisi parmi l'isododécane,
- 35 l'isohexadécane et ses isomères, l'isoeicosane, l'isotétracosane et leurs isomères.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'alcool gras est linéaire ou

ramifié, saturé ou insaturé en C₈-C₂₂.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'alcool gras est choisi parmi le butyl-2 octanol, l'alcool laurique, l'alcool oléique, l'alcool isocétylique, et
5 l'alcool isostéarique.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'ester gras est un ester d'un acide gras en C₈-C₂₂ et d'un alcool en C₁-C₂₂ ou un ester d'un acide ou diacide en C₁-C₇ et d'un alcool gras en C₈-C₂₂.

10 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'ester gras est choisi parmi le palmitate d'éthyle, d'isopropyle, d'éthyl-2-hexyle, et de 2-octyldécyle, le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle et de 2-octyldécyle, le stéarate de butyle et d'hexyle, le laurate d'hexyle et de 2-hexyldécyle,
15 l'isononanoate d'isononyle et le malate de dioctyle.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant choisi parmi les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les séquestrants, les agents hydratants ou
20 émoullients, les agents réducteurs, les agents oxydants, les agents de conditionnement du cheveu ou de la peau non huileux, les colorants et les agents acidifiants ou alcalinisants.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 97/02472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 236 710 A (A.A.GUERRERO, A.VARGAS) 17 August 1993 see claims 1,2,4,5 see column 4, line 33 - column 5, line 5	1-4,7, 10-14
X	EP 0 452 758 A (CASSELLA) 23 October 1991 see claims 1,2,4,6 see page 8, line 14-19	1,2,4,8, 14
X	EP 0 507 693 A (L'OREAL) 7 October 1992 see claims 1,3-5 see page 2, line 56-58 see example 1	1,2,4,5, 7,8,14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1998

Date of mailing of the international search report

18/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5236710 A	17-08-1993	AT 157862 T	15-09-1997
		AU 3684193 A	14-10-1993
		CA 2093626 A	14-10-1993
		DE 69313704 D	16-10-1997
		DE 69313704 T	12-02-1998
		EP 0566339 A	20-10-1993
		ES 2106963 T	16-11-1997
		JP 2561213 B	04-12-1996
		JP 6100431 A	12-04-1994
		NZ 247350 A	26-11-1996
		ZA 9302585 A	13-10-1994
EP 452758 A	23-10-1991	DE 4012287 A	24-10-1991
		CA 2040601 A	18-10-1991
EP 507693 A	07-10-1992	FR 2681246 A	19-03-1993
		AT 119032 T	15-03-1995
		CA 2065219 A	06-10-1992
		DE 69201504 D	06-04-1995
		DE 69201504 T	29-06-1995
		ES 2069389 T	01-05-1995
		JP 5112425 A	07-05-1993
		US 5306498 A	26-04-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. de l'internationale No
PCT/FR 97/02472

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 236 710 A (A.A.GUERRERO, A.VARGAS) 17 août 1993 voir revendications 1,2,4,5 voir colonne 4, ligne 33 - colonne 5, ligne 5 ---	1-4,7, 10-14
X	EP 0 452 758 A (CASSELLA) 23 octobre 1991 voir revendications 1,2,4,6 voir page 8, ligne 14-19 ---	1,2,4,8, 14
X	EP 0 507 693 A (L'OREAL) 7 octobre 1992 voir revendications 1,3-5 voir page 2, ligne 56-58 voir exemple 1 -----	1,2,4,5, 7,8,14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je Internationale No

PCT/FR 97/02472

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5236710 A	17-08-1993	AT 157862 T AU 3684193 A CA 2093626 A DE 69313704 D DE 69313704 T EP 0566339 A ES 2106963 T JP 2561213 B JP 6100431 A NZ 247350 A ZA 9302585 A	15-09-1997 14-10-1993 14-10-1993 16-10-1997 12-02-1998 20-10-1993 16-11-1997 04-12-1996 12-04-1994 26-11-1996 13-10-1994
EP 452758 A	23-10-1991	DE 4012287 A CA 2040601 A	24-10-1991 18-10-1991
EP 507693 A	07-10-1992	FR 2681246 A AT 119032 T CA 2065219 A DE 69201504 D DE 69201504 T ES 2069389 T JP 5112425 A US 5306498 A	19-03-1993 15-03-1995 06-10-1992 06-04-1995 29-06-1995 01-05-1995 07-05-1993 26-04-1994